

文章编号: 1674-7054(2019)02-0197-07

超高效液相色谱-串联质谱法检测东寨港 海水中磺胺类药物残留

张腾云¹, 徐文¹, 张鸣嫻², 赵洪伟^{1,3}

(1. 海南大学 热带农林学院, 海口 570228; 2. 海南省环境科学研究院和海南省环境监测中心, 海口 570228;
3. 海南大学 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228)

摘要: 优化并建立了一种同时检测海水中 13 种磺胺类药物的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)的方法, 并使用优化的方法对海南省东寨港表层海水进行了检测分析。结果表明: 采用流动相 A: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}} = 1:1$ 与 B: $V_{0.1\% \text{甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{乙酸铵}} = 10:90$ 水溶液作为流动相且以 5% 的 A 和 95% 的 B 为初始流动相用来定容时色谱图中的磺胺类药物的峰型都较好, 无杂峰影响且标准曲线的相关系数都较高($R^2 \geq 0.996$), 待测的 13 种磺胺类药物在 14 min 内出峰, 回收率在 70.4% ~ 103% 范围, 相对标准偏差(RSD)为 1.2% ~ 12.8%。此方法灵敏度高, 重现性好, 适用于水体中磺胺类药物的同时检测。海南省东寨港水样中共检测到 5 种磺胺类药物, 检出率在 60% ~ 100% 之间, 其中磺胺甲恶唑(SMX)检出频率最高, 10 个样点都检测出含有 SMX, 同时磺胺对甲氧嘧啶(SME)和磺胺氯达嗪(SCP)这两种在其他报道中不作为检测对象的磺胺类药物在东寨港地区有较高的检出率(都为 70%), 另外检出的两种为磺胺甲嘧啶(SMA)和磺胺嘧啶(SDZ)。5 种药物的检出质量浓度为 $\text{nd} \sim 3.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 与国内其他水域相比, 海南省东寨港水体中磺胺类药物的检出浓度处于较低水平。

关键词: 超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS); 东寨港; 表层海水; 磺胺类药物

中图分类号: X 502

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2019.02.016

磺胺类药物是指具有对氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称, 其作用是在细菌酶促合成二氢叶酸过程中, 其作用机理是通过竞争性抑制叶酸循环过程中的对氨基苯甲酸过程, 使细菌核蛋白不能合成, 从而达到抑制和灭菌的目的, 具有很强的抗菌能力, 特别是在抗癌、抗真菌、抗寄生虫方面拥有显著的效果^[1-2], 此外还作为生长促进剂用于提高饲料利用效率^[3-5]。由于生物体对摄入体内的磺胺类药物大多未被完全利用, 造成其排泄废物存在大量残留, 加上人类对排泄废物管理的粗放, 至使大量含有抗菌剂的尿液、粪便、废水、畜禽和农业废物被直接排入环境中, 对环境造成了严重的污染^[6-7]。目前, 我国东部沿海典型区域都有相关抗菌剂残留污染的报道。如文献[8]报道了渤海沿岸的莱州湾地区海域污染的情况; 文献[9-10]报道了渤海沿岸的辽东湾以及渤海湾海域受污染物污染的情况; 文献[11]报道了黄海沿岸的胶州湾、烟台湾海域污染的情况; 文献[12]报道了南海周围的北部湾海域污染的情况; 文献[13]报道了渤海与黄海近海海域污染的情况。但上述报道大部分只检测了 3~4 种常用的磺胺类药物, 而世界各地普遍使用的磺胺类药物有 20 多种^[14], 为此笔者认为, 有必要建立可同时检测海水中多种磺胺类药物残留的分析方法。东寨港位于海南省海口市东北部与文昌市西北部之间的内海, 深入内陆, 该港水域面积 56 km², 近岸水域生长有大面积的红树林, 其境内的红树林国家级自然保护区是中国连片面积最大的红树林群落^[15]。过去东寨港周围分布有一些水产养殖场, 大量使用磺胺类药物防治水产病害而部分养殖废水直接排入到周围水域中, 对周围环境造成污染。近年来, 随着政府加大环境治理的力度, 东寨港周围水

收稿日期: 2019-01-25

修回日期: 2019-03-02

基金项目: 海南省自然科学基金(417053, 317302); 海南省重大科技项目(ZDKJ2017002)

作者简介: 张腾云(1993-), 男, 海南大学热带农林学院 2016 级硕士研究生。E-mail: 1415926425@qq.com

通信作者: 徐文(1966-), 男, 副教授。研究方向: 环境污染控制。E-mail: 454004953@qq.com

产养殖场明显减少,区域生态环境得到了改善,但东寨港水域受污染情况鲜有报道。因此,东寨港水域的污染基础调查对于东寨港区域生态环境保护具有重要意义。笔者采用优化的超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法检测海南东寨港海水中的磺胺类药物残留情况,旨在为相关部门提供参考。

1 材料与方法

1.1 采样点设置 采样时间为 2017 年 4 月,采样地点是东寨港内水域,共设置 10 个采样点,从东寨港内部到外部沿海海域。具体采样点布设情况见图 1 及表 1。

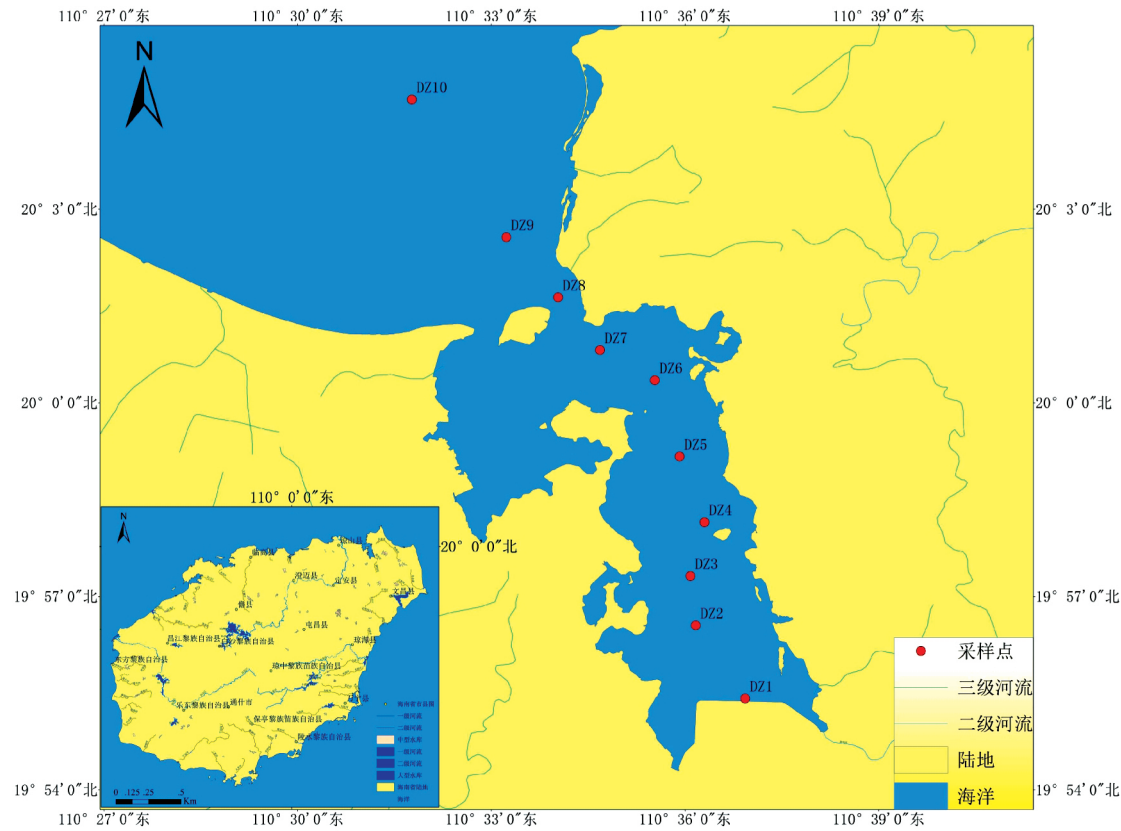


图 1 东寨港海水采样点

Fig. 1 The water sampling sites from the Dongzhai Harbour

表 1 东寨港采样点信息

Tab. 1 Information of the samples collected from the Dongzhai Harbour

时间 Time	采样点 Sampling site	经度 Longitude	纬度 Latitude	盐度 Salinity	水温 /℃ Water temperature	pH	水深/m Water depth
2017-04	DZ1	110°36'56"	19°55'5"	7.0	33.2	8.2	3.3
2017-04	DZ2	110°36'10"	19°56'33"	16.0	32.5	8.2	0.6
2017-04	DZ3	110°36'05"	19°57'19"	19.8	31.0	8.1	0.6
2017-04	DZ4	110°36'18"	19°58'09"	13.5	32.4	8.2	0.5
2017-04	DZ5	110°35'55"	19°59'10"	19.9	32.8	8.2	4
2017-04	DZ6	110°35'32"	20°00'21"	25.1	31.5	8.2	7.9
2017-04	DZ7	110°34'41"	20°00'49"	23.5	31.8	8.2	5.1
2017-04	DZ8	110°34'02"	20°01'38"	25.0	31.4	8.2	5.9
2017-04	DZ9	110°33'14"	20°02'34"	25.6	30.3	8.1	3.7
2017-04	DZ10	110°31'46"	20°04'42"	28.0	30.5	7.9	9.7

1.2 样品的采集 实验采集的水样为表层水(约 0 ~ 50 cm), 储存在棕色玻璃瓶(用甲醇, 去离子水和超纯水依次清洗备用, 水样采集前用样点水清洗玻璃瓶 2 次)。样品经低温运至实验室存放于 4 °C 冰箱内, 在采集后 12 h 内进行预处理, 在采样地测定样点的水深, 海水样品的 pH 值、温度和盐度。

1.3 仪器与试剂 Acquity 型超高效液相色谱仪(UPLC, Waters 公司) 串联 API 3200 质谱仪(AB SCIEX 公司)、Waters Xterra C18 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)、Oasis HLB 型固相萃取小柱(500 mg/6 mL, Waters 公司)、固相萃取仪装置(德国 CNW 公司)、氮吹仪 UGC-24C(北京优晟联合科技有限公司)。磺胺类混合标准品(FirstStandard) 购买于天津阿尔塔科技有限公司。色谱级甲醇和乙腈购于 Fisher Scientific 公司。色谱级甲酸和乙酸铵购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。盐酸、氢氧化钠、乙二醇四乙酸二钠均为分析级, 购于广州化学试剂公司。实验用水为 Milli-Q 制备超纯水(电阻率 ≥ 18.2 kΩ)。

1.4 水样前处理 1 L 水样通过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜, 去除水样中的大颗粒悬浮物以及微生物。用 1 mol · L⁻¹ 的盐酸调节水样使 pH = 2.5, 加入 0.2 g 的 Na₂EDTA 待进一步净化富集。HLB 柱在使用前, 用 6 mL 甲醇、6 mL 超纯水、6 mL 盐酸水溶液(pH = 2.5) 依次按流速 2.5 mL · min⁻¹ 过柱, 活化柱子。使用活化后的 HLB 柱对水样中的磺胺类药物进行净化富集, 样品按流速 2.5 mL · min⁻¹ 过柱后, 加 6 mL 超纯水去除 HLB 柱上的 Na₂EDTA, 真空 0.5 h 后加 12 mL 酸化甲醇洗脱。淋洗至氮吹管中的洗脱液需在 35 °C 水浴条件下氮吹, 调节氮气流速, 使液面中心出现小窝为最好流速。氮吹近干时使用 1 mL 初始流动相复溶并涡旋 1 min, 过 0.22 μm 尼龙膜转移至液相小瓶中以待检测。

1.5 条件分析

1.5.1 液相条件 进样量 10 μL, 流速 0.4 mL · min⁻¹, 柱温 40 °C。流动相 A 为 V_{甲醇}:V_{乙腈} = 1:1。流动相 B 为 w = 0.1% 甲酸水溶液。对比分别在流动相 B 中加入乙酸铵或甲酸铵对色谱峰图的影响。

1.5.2 质谱条件 使用电喷雾在正离子模式(ESI⁺) 下对离子进行分析, 检测方式为多反应监测(MRM), 外标定量。具体参数如下: 气帘气(CUR), 30.0 psi; 碰撞气体(CAD), 7mTorr; 喷雾电压(IS), 5500V; 离子源温度(TEM), 550 °C; 离子源气体 1(GS1), 55psi; 离子源气体 2(GS2), 60psi。其中去簇电压(DP), 碰撞能(CE) 是其中的 2 个关键因素, 影响产物离子的丰度。为了达到质谱仪的最高灵敏度, 将纯分析物直接注入 MS-MS 以优化 DP 和 CE, 每种药物的母离子(Q1 mass)、子离子(Q3 mass)、CE 及 DP 见表 2, LOQ 使用信噪比(S/N) 的 10 倍进行计算, 海水中的 LOQ 在(0.04 ~ 0.27) ng · g⁻¹ 之间(表 3)。使用 AB SCIEX 1.5.1 版分析软件进行分析系统控制、采集和数据处理。

表 2 磺胺类药物质谱参数优化

Tab. 2 Optimized MS/MS parameters for the sulfonamides

Compound	化合物	保留时间 Retention time/min	Q1 mass/ (m/z)	Q3 mass/ (m/z)	CE/V	DP/V
Sulfamethazine (SMA)	磺胺甲噁唑	6.45	279.0	156.1, 186.0*	22, 21	52
Sulfisoxazole (SIA)	磺胺异恶唑	9.57	268.0	108.0, 156.0*	32, 16	40
Sulfapyridine (SPD)	磺胺吡啶	4.67	250.1	156.0, 184.1*	24, 20	43
Sulfathiazole (STZ)	磺胺噻唑	4.55	256.0	156.0, 108.0*	17, 31	45
Sulfamer (SME)	磺胺对甲氧嘧啶	6.84	281.0	156.0, 215.0*	21, 20	53
Sulfamonomethoxine (SMM)	磺胺间甲氧嘧啶	7.17	281.3	108.1, 92.1*	33, 33	48
Sulfamethizol(SMT)	磺胺甲二唑	6.73	271.0	156.0, 107.0*	18, 33	42
Sulfamethoxazole (SMX)	磺胺甲恶唑	8.93	254.0	155.8, 108.0*	20, 33	40
Sulfadoxine (SDM)	磺胺多辛	8.55	311.0	108.0, 156.0*	35, 24	58
Sulfachloropyridazine (SCP)	磺胺氯达嗪	8.04	285.1	92.1, 156.0*	38, 18	40
Sulfadiazine(SDZ)	磺胺嘧啶	3.51	251.3	92.1, 156.1*	37, 18	41
Sulfadimethoxine (SDM)	磺胺间二甲氧	11.73	311.0	92.1, 155.9*	44, 21	53
Trimethoprim(TMP)	甲氧苄氨嘧啶	6.41	291.0	230.0, 123.0*	33, 32	66

注: * 定量离子

Note: * means quantitation ion

表 3 13 种磺胺类药物的相关系数 R^2 、回收率(%)、 RSD (%)Tab. 3 Correlation coefficients (R^2), recoveries (%) and RSD (%) of 13 sulfonamides

化合物 Compound	标准曲线 Standard curve	线性系数(R^2) Linear correlation coefficient	回收率 Recovery / %	相对标准偏差 / % $RSD (n=3)$	LOQ / ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)
SMA	$y = 1.02 \times 10^3 x + 564$	0.999	73.3	11.6	0.27
SIA	$y = 677 x - 1.59 \times 10^3$	0.999	70.4	5.0	0.23
SPD	$y = 1.9 \times 10^3 x + 1.09 \times 10^3$	0.998	88.5	4.5	0.18
STZ	$y = 2.17 \times 10^3 x + 2.84 \times 10^3$	0.999	77.3	4.2	0.16
SME	$y = 906 x + 1.71 \times 10^3$	0.999	78.8	4.0	0.09
SMM	$y = 2.2 \times 10^3 x + 2.49 \times 10^3$	0.999	79.3	5.2	0.22
SMT	$y = 956 x - 39.6$	0.998	78.8	1.2	0.11
SMX	$y = 2.32 \times 10^3 x + 4.73 \times 10^3$	0.999	75.3	8.4	0.07
SDM'	$y = 9.39 \times 10^3 x + 1.29 \times 10^4$	0.996	78.3	4.9	0.23
SCP	$y = 649 x + 1.46 \times 10^3$	0.999	103.0	4.6	0.25
SDZ	$y = 3.39 \times 10^3 x + 7.56 \times 10^3$	0.998	86.3	12.8	0.18
SDM	$y = 4.79 \times 10^3 x - 3.65 \times 10^3$	0.999	81.1	5.7	0.04
TMP	$y = 7.38 \times 10^3 x + 2.04 \times 10^4$	0.998	81.5	8.6	0.25

2 结果与分析

2.1 流动相与定溶液(重溶液)的选择 实验结果发现,使用 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}} = 1:1$ 和 $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 甲酸铵}} = 10:90$ 作为流动相, $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 甲酸铵}} = 10:90$ 作为定溶液时,部分分析物的峰型相对较差,且有背景峰的影响;使用 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}} = 1:1$ 和 $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 乙酸铵}} = 10:90$ 作为流动相, $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 乙酸铵}} = 10:90$ 作为定溶液时,所有分析物的标准曲线在 $(0.8 \sim 100) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内都呈良好的线性关系 ($R^2 \geq 0.996$),且具有较好的峰型(图 2)与回收率(70.4% ~ 103%),高于其他文献水体中磺胺类药物的回收率,例如 ZHANG 等^[7] 检测九龙江水体中磺胺类药物时 5 种目标磺胺类物质的回收率为 40% ~ 45%;TANG 等^[8] 使用的检测方法对水体中部分种类磺胺类药物(SMX,SCP)的回收率在 60% 左右。因此,笔者选择流动相 A 为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}} = 1:1$ 和流动相 B 为 $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 乙酸铵}} = 10:90$,定溶液为 $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 乙酸铵}} = 10:90$,同时,采用梯度洗脱法获得最佳的分离条件,梯度洗脱程序为(0 ~ 1) min, 5% A; (1 ~ 7) min, 20% A; (7 ~ 14) min, 40% A; (14 ~ 15) min, 5% A; (15 ~ 18) min, 5% A; 流速为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,所有化合物均在 14 min 内出峰(图 2)。

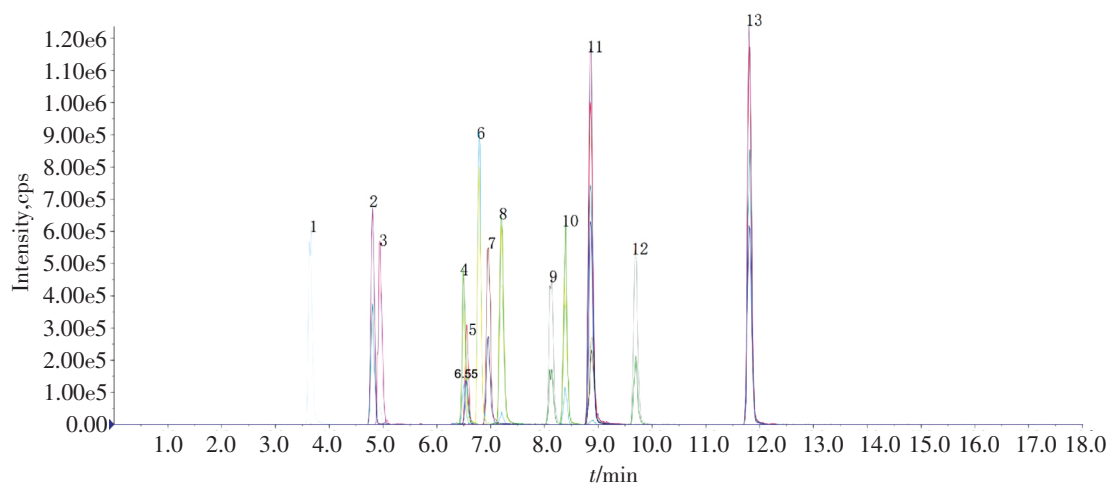
图 2 13 种磺胺类药物标准品质量浓度为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的超高效液相色谱-串联质谱图

Fig. 2 The chromatograms for the MRM of the target antibiotics in $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ of the 13 sulfonamides standard mixture 1-SDZ; 2-STZ; 3-SPD; 4-TMP; 5-SMA; 6-SMT; 7-SME; 8-SMM; 9-SCP; 10-SDM; 11-SMX; 12-SIA; 13-SDM

2.2 东寨港水体磺胺类药物的检出种类与含量 在 10 个采样点共检测到 5 种磺胺类药物(表 4),包括 SMA,SME,SMX,SCP,SDZ。由表 4 可知,5 种检测到的磺胺类药物的检出率都超过 60%,其中 SMX 的检出率最高,达到 100%。5 种检出的化合物的检测浓度由高到低依次为 SMX > SDZ > SME > SCP > SMA,对应的平均质量浓度依次为 1.32,1.17,0.83,0.61,0.39 ng · L⁻¹。

表 4 东寨港海水中磺胺类药物质量浓度分布
Tab.4 Sulfonamides concentrations profiling in the seawater from the Dongzhai Harbor ng · L⁻¹

采样点 Sampling site	SMA	SIA	SPD	STZ	SME	SMM	SMT	SMX	SDM	SCP	SDZ	SDM	TMP
1	0.36	nd	nd	nd	0.35	nd	nd	2.16	nd	0.55	1.95	nd	nd
2	0.37	nd	nd	nd	1.19	nd	nd	1.05	nd	0.73	1.65	nd	nd
3	0.34	nd	nd	nd	0.27	nd	nd	0.78	nd	0.85	1.31	nd	nd
4	0.35	nd	nd	nd	0.74	nd	nd	0.68	nd	nd	0.57	nd	nd
5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.87	nd	0.55	nd	nd	nd
6	0.49	nd	nd	nd	2.21	nd	nd	0.46	nd	0.53	1.36	nd	nd
7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.35	nd	nd	0.54	nd	nd
8	0.45	nd	nd	nd	0.64	nd	nd	1.53	nd	0.58	0.90	nd	nd
9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.79	nd	0.45	1.06	nd	nd
10	nd	nd	nd	nd	0.39	nd	nd	0.54	nd	nd	nd	nd	nd
平均值 Mean	0.39	—	—	—	0.83	—	—	1.32	—	0.61	1.17	—	—
最大值 Maximum	0.49	—	—	—	2.21	—	—	3.35	—	0.85	1.95	—	—
检出率 Detection rate/%	60				70			100		70	80		

注: nd 为未检出,数据为 3 次采样平均值
Note: nd means not detected; the data is the average of three samples

2.3 东寨港地区磺胺类药物的分布特征 由图 3 可见,采样点 1,2,3,6,8 都检测出 5 种磺胺类药物,采样点 4 与 9 检测出 4 种,采样点 5,7,10 相同,检测到 2 种,10 个采样点检测到的含量都相差不大; 采样点 1,2,3,6,7,8 的浓度相对较高; 采样点 4,5,9,10 的浓度相对较低。可能是因为采样点 1,2,3 位于东寨港内部,与外部的水体交换能力较弱,以及采样点 6,7,8 非常靠近沿岸,同时周围有部分小型的水产养殖场,且从采样图中可见到采样点 1,8 周围有河流流入港内,导致磺胺类化合物可通过河流排入到港内,造成采样点 1,2,3,6,7,8 的浓度相对较高。因采样点 4,5 在东寨港中央,沿岸周围是大片的红树林,周围污染源相对较少,和样点 9,10 位于港口附近,水体交换能力较强,因此采样点 4,5,9,10 检测到的浓度较小。

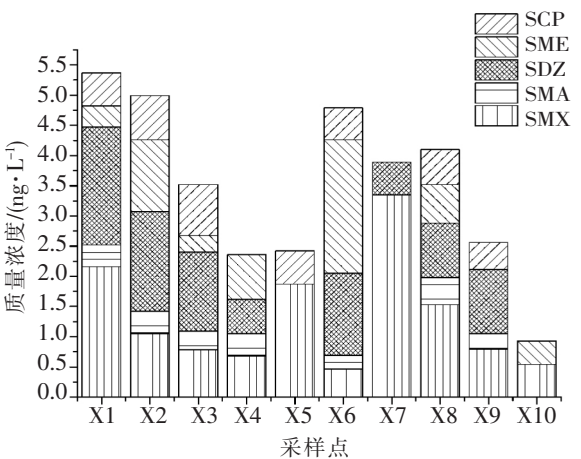


图 3 东寨港表层水中磺胺类药物的空间分布
Fig.3 Spatial distribution of sulfonamides in surface water from the Dongzhai Harbor

3 讨 论

本研究基于超高效液相色谱-串联质谱建立可同时检测海水中 13 种磺胺类药物的方法,并优化了该方法。该方法平均回收率为 70.4% ~ 103%,RSD 为 1.2% ~ 12.8%,LOQ 在(0.03 ~ 0.21) ng · g⁻¹,能够满足分析的要求,该方法在 14 min 内完成了所有待测物的快速分离检测。

在东寨港表层水样中共检测出 5 种磺胺类化合物,质量浓度范围为 nd ~ 3.35 ng · L⁻¹,检出率 70% ~ 100%,其中,SMX 检出率 100%。磺胺类药物的使用种类和数量在不同地区可能存在差异,将本研究的检出结果与国内其他近海水域水体的检出结果进行比较(表 5),比较结果表明: 1) SMX 在各水体中均有检

出,东寨港水体中 SMX 的最大质量浓度为 $3.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,属于较低水平,与烟台湾中 SMX 的浓度相近,渤海湾的浓度最高,是东寨港的 42 倍。2) SDZ 是除胶州湾外,其他水体均有检出,其中,渤海湾的检出浓度远远高于其他地区。东寨港地区浓度相对较高,仅低于渤海湾与辽东湾。3) STZ 仅在渤海湾有检出。4) SMA 在莱州湾、渤海湾、北部湾与东寨港均有检出,其中,东寨港水体中浓度最低。5) SME,SCP 仅在东寨港有检出,其他地区未对这 2 种化合物进行检测。磺胺类药物是主要的临床用药品种,在我国养殖业用量较大,磺胺类抗菌剂在海南各医院使用量较少^[9],而在畜牧规模化养殖等方面使用较多,此外海南使用的有机肥中有磺胺类药物的检出,海南地区普遍使用或添加的磺胺类药物主要包括(SDZ,STZ,SM2,SCP,SDM',SDM,SMX,SMA)^[20-21]。这与本次东寨港水域磺胺类药物残留检出的种类基本一致,说明东寨港水体中的磺胺类药物可能来自于周边养殖废水的排入或者农田施用有机肥中的磺胺类药物经雨水冲刷进入东寨港水域。与国内其他区域相比较,东寨港中磺胺类药物平均检出浓度相对较低,这可能与近年来海南省严格控制陆源污染物直排入海等举措有关。

表 5 我国沿海地区表层水中磺胺类药物含量比较^[8-13]

Tab. 5 Comparison of sulfonamides in the surface water of the coastal area

 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

研究区域 Area	SMA		STZ		SMX		SDZ		TMP		SCP		SME	
	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max
莱州湾	0.13	1.50	na	na	19.00	82.00	0.02	0.43	na	na	na	na	na	na
渤海湾	1.37	4.37	10.84	30.92	35.00	140.00	10.6	41.73	na	na	na	na	na	na
辽东湾	na	na	na	na	na	76.90	na	9.1	na	na	na	na	na	na
胶州湾	na	na	na	na	9.60	50.40	na	na	na	na	na	na	na	na
烟台湾	na	na	na	na	1.40	3.00	0.1	0.24	na	na	na	na	na	na
北部湾	na	3.39	na	na	na	10.4	na	3.40	na	3.77	na	na	na	na
渤海黄海 滨海水域	na	na	na	na	1.00	8.30	0.01	0.36	1.40	16.40	na	na	na	na
东寨港	0.39	0.49	nd	nd	1.32	3.35	1.17	1.95	na	na	0.61	0.85	0.83	2.21

注: na 表示未检测, nd 表示未检出

Note: na means no assay; nd means not detected

参考文献:

- [1] BOGIALLI S, CURINI R, Corcia A D, et al. A liquid chromatography mass spectrometry assay for analyzing sulfonamide antibiotics in cattle and fish muscle tissues [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(8): 1798 - 1804.
- [2] MANAGAKI S, MURATA A, TAKADA H, et al. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 41(23): 8004 - 8010.
- [3] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725 - 759.
- [4] MERMIN J, LULE J, EKWARU J P, et al. Effect of co-trimoxazole prophylaxis on morbidity, mortality, CD4-cell count, and viral load in HIV infection in rural Uganda [J]. The Lancet, 2004, 364(9443): 1428 - 1434.
- [5] CARR A, TINDALL B, BREW B J, et al. Low-dose trimethoprim-sulfamethoxazole prophylaxis for toxoplasmic encephalitis in patients with AIDS. [J]. Annals of Internal Medicine, 1992, 117(2): 106 - 1011.
- [6] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment-a review-part I [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 417 - 434.
- [7] ZHAO S, LIU X, CHENG D, et al. Temporal-spatial variation and partitioning prediction of antibiotics in surface water and sediments from the intertidal zones of the Yellow River Delta, China [J]. Science of The Total Environment, 2016: S004896971631405X.
- [8] ZHANG R, ZHANG G, ZHENG Q, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2012, 80: 208 - 215.
- [9] ZOU S, XU W, ZHANG R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2913 - 2920.

- [10] CHENG D, XIE Y, YU Y, et al. Occurrence and Partitioning of Antibiotics in the Water Column and Bottom Sediments from the Intertidal Zone in the Bohai Bay, China [J]. Wetlands, 2016, 36(1): 167–179.
- [11] LIU K, YIN X, ZHANG D, et al. Distribution, sources, and ecological risk assessment of quinotone antibiotics in the surface sediments from Jiaozhou Bay wetland, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 129(2): 859–865.
- [12] ZHENG Q, ZHANG R, WANG Y, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Marine Environmental Research, 2012, 78: 26–33.
- [13] ZHANG R, TANG J, LI J, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China [J]. Science of The Total Environment, 2013, 450/451: 197–204.
- [14] MENGELERS M J B, KLETER G A, HOOGENBOOM L A P, et al. The biotransformation of sulfadimethoxine, sulfadimidine, sulfamethoxazole, trimethoprim and aditoprim by primary cultures of pig hepatocytes [J]. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 1997, 20(1): 9.
- [15] 符致德, 周宁, 吴翔宇, 等. 海南东寨港水生动物资源状况及渔业发展对策 [J]. 南方农业, 2018, 12(28): 87–91.
- [16] JIA A, HU J, WU X, et al. Occurrence and source apportionment of sulfonamides and their metabolites in Liaodong Bay and the adjacent Liao River basin, North China [J]. Environmental toxicology and chemistry / SETAC, 2011, 30(6): 1252–1260.
- [17] ZHANG X, ZHANG D, ZHANG H, et al. Occurrence, distribution, and seasonal variation of estrogenic compounds and antibiotic residues in Jiulongjiang River, South China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(5): 1392–1404.
- [18] TANG J, SHI T, WU X, et al. The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment [J]. Chemosphere, 2015, 122: 154–161.
- [19] 王海东, 王弋平. 普外科手术预防使用抗生素的现状调查(附海南省25间医院普外科手术病例抽查报告) [J]. 海南医学, 2006, 17(12): 119–120.
- [20] 韩静磊, 贺德春, 王志良, 等. 规模化养殖场废水中抗生素种类及残留特征研究 [J]. 广州化学, 2012, 37(1): 27–31.
- [21] 赵文, 潘运舟, 兰天, 等. 海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析 [J]. 环境化学, 2017, 36(2): 408–419.

Analysis of Sulfonamides Residues in Seawater of Dongzhai Harbor, Hainan Based on Ultra Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

ZHANG Tengyun¹, XU Wen¹, ZHANG Mingshan², ZHAO Hongwei^{1,3}

(1. Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China;

2. Hainan Academy of Environmental Science & Hainan Environmental Monitoring Center, Haikou, Hainan 570100, China;

3. State Key Laboratory of Utilization of Marine Resources in South China Sea, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China)

Abstract: A method for simultaneous detection of 13 sulfonamides drugs in seawater by using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established and optimized, and used for analysis of the surface seawater samples collected from Dongzhai Harbour, Hainan. The results show that in case of the peak types of sulfonamides in the chromatogram are better and the correlation coefficient of the standard curve is high ($R^2 \geq 0.996$) when the sulfonamides in the sea water were determined by using UPLC-MS/MS with mobile phase A: methanol-acetonitrile ($V: V = 1:1$) and mobile phase B: 0.1% formic acid-10 mM ammonium acetate as the mobile phase and the initial mobile phase (5% mobile phase A and 95% mobile phase B) as the reconstituted solvent. Thirteen sulfonamides were separated well in 14 minutes and their recovery rates were from 70.4 to 103%, with a relative standard deviation (RSD) of between 1.2% and 12.8%. This method had high sensitivity and good reproducibility, and is suitable for simultaneous detection of sulfonamides in seawater. At the same time, five sulfonamides were detected in the water samples of the Dongzhai Harbour. The detection rates were from 60% to 100%. The highest detection frequency of sulfamethoxazole (SMX) was 100%, sulfameter (SME) and sulfachloropyridazine (SCP) had high detection rates (around 70%) in the Dongzhai Harbor, and the other two detected were sulfamethazine (SMA) and sulfadiazine (SDZ). The highest concentration of sulfonamides detected was up to $3.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Compared with other areas, the concentrations of sulfonamides detected in Dongzhai Harbor was at a relatively low level.

Keywords: Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Dongzhai Harbour; surface seawater; sulfonamides

(责任编辑: 叶 静)